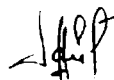


0-795285

На правах рукописи



**ГАЙФУЛЛИН АЛЬБЕРТ РИНАТОВИЧ**

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИПСОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
С ДОБАВКАМИ КЕРАМЗИТОВОЙ ПЫЛИ**

**05.23.05 – Строительные материалы и изделия**

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук**

**Казань – 2012**

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет».

- |                       |  |
|-----------------------|--|
| Научный руководитель  | - кандидат технических наук, доцент<br>Халиуллин Марат Ильсурович  |
| Официальные оппоненты | Гаркави Михаил Саулович<br>- доктор технических наук, профессор,<br>ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», заведующий кафедрой строительных материалов и изделий.<br><br>Бурьянов Александр Федорович<br>- кандидат технических наук, доцент,<br>ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет», профессор кафедры «Технология вяжущих веществ и бетонов». |
| Ведущая организация   | ФГБОУ ВПО «Ижевский государственный технический университет» им. М.Т. Калашникова, г. Ижевск   |

Защита состоится «6» июня 2012 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.077.01 при Казанском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1, ауд. 3-203 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет».

Автореферат разослан «4» мая 2012 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000808146

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Абдрахманова Л.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Расширение исследований, разработок, производства и применения композиционных гипсовых вяжущих с добавками минеральных промышленных отходов и материалов на их основе является одним из актуальных направлений решения современных проблем обеспечения «устойчивого развития» - ресурсо- и энергосбережения и экологии, особенно, для России, которая располагает половиной мировых запасов гипсового сырья. Гипсовые вяжущие без минеральных и химических добавок и материалы на их основе отличаются по сравнению с цементными низкой водостойкостью и пониженной прочностью.

В настоящее время известна широкая номенклатура бездобавочных и композиционных гипсовых вяжущих с прочностью камня при сжатии в сухом состоянии от 10 до 70-80 МПа и коэффициентом размягчения ( $K_p$ ) от 0,3 до 0,9 и более с минеральными добавками различного генезиса – молотыми доменными и сталелитейными шлаками, золой, кварцевым песком, стеклобоем, извествяком, доломитом, цеолитсодержащими породами, туфом, пемзой, микрокремнеземом, молотым керамическим кирпичом, керамзитом, керамзитовой пылью.

Керамзитовая пыль – многотоннажный отход промышленности строительных материалов, обладающая гидравлической активностью. Известны исследования и разработки гипсовых композиций с единичными пробами керамзитовой пыли отдельных предприятий и способов очистки. Однако, систематических исследований влияния вида, состава, дисперсности и содержания добавок керамзитовой пыли, в том числе в комплексе с другими минеральными и химическими добавками, на свойства композиционных гипсовых вяжущих и материалов на их основе не проводилось. На основании анализа известных исследований по разработке композиционных гипсовых материалов и собственных предварительных исследований активности керамзитовой пыли выдвинута *рабочая гипотеза* о возможности получения гипсовых материалов с пониженным содержанием строительного гипса и повышенными физико-техническими свойствами при введении комплекса активных минеральных и химических добавок: молотой керамзитовой пыли и доменного шлака, извести и суперпластификатора. Диссертационная работа выполнена в соответствии с федеральной целевой программой «Отходы», федеральным законом «Об отходах производства и потребления» и планами НИР Казанского ГАСУ, при финансовой поддержке молодежного научного гранта Республики Татарстан (договор субсидии №10-8/2010 от 12.05.10) и гранта программы «Участник Молодежного Научно-Инновационного Конкурса» («У.М.Н.И.К.») Фонда содействия развитию малых форм предпринимательства в научно-технической сфере (ГК №6663p/9192 от 26.03.2009).

**Целью работы** является экспериментально-теоретическое обоснование возможности получения и разработки составов композиционных гипсовых материалов с добавками керамзитовой пыли.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

- анализ современного состояния и недостатков исследований и разработок композиционных минеральных вяжущих с добавками керамзитовой пыли и материалов на их основе;

- анализ химического, минерального и фазового составов керамзитовой пыли различных предприятий и способов очистки;
- выявление закономерностей и установление зависимостей влияния на свойства теста и камня композиционных гипсовых вяжущих на основе строительного гиса вещественного, минерального, фазового, гранулометрического составов и содержания добавок молотой керамзитовой пыли, а также в комплексе её с гранулированным доменным шлаком раздельно и в сочетании с добавками извести и суперпластификаторов;
- выявление закономерностей влияния вида и содержания водоудерживающих и воздухововлекающих добавок, кварцевого и перлитового песка на свойства растворных смесей на основе композиционных гипсовых вяжущих, содержащих молотые керамзитовую пыль и доменный шлак;
- определение оптимальных составов композиционных гипсовых вяжущих по показателям основных физико – технических свойств и структуры камня;
- разработка проектов технических условий на композиционные гипсовые материалы и сухие строительные смеси на их основе и технологических регламентов на их производство.

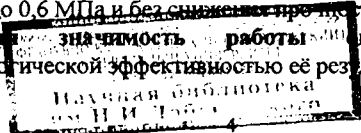
#### **Научная новизна работы.**

Эффективность керамзитовой пыли как активной минеральной добавки в составе композиционных гипсоизвестковокерамзитовых и гипсоизвестковокерамзитошлаковых вяжущих возрастает с повышением суммарного содержания в ней кислых оксидов от 74,7 до 79,15%, рентгеноаморфной фазы от 14 до 30% и снижением содержания недегидратированной глины от 14,1% до 9,5%, при этом происходит возрастание её гидравлической активности при удельной поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг, соответственно, с 377 до 462 мг/г, а также увеличение количества низкоосновных гидросиликатов кальция при её взаимодействии с известью на 25%.

Выявлен синергетический эффект при введении в оптимальных количествах добавок молотых до удельной поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг керамзитовой пыли и гранулированного доменного шлака совместно с добавками извести и суперпластификатора в состав композиционного гипсоизвестковокерамзитошлакового вяжущего, заключающийся в увеличении количества новообразованных низкоосновных гидросиликатов кальция, заполняющих поры с образованием более плотной и мелкозернистой структуры искусственного камня при снижении общей пористости на 34,4%, объема открытых пор на 14,2%, повышении прочности в 2,5 раза,  $K_p$  до 0,96, а также долговечности в результате уменьшения содержания свободной  $Ca(OH)_2$  и создания необходимых условий для прекращения образования и роста количества этtringита в затвердевшем искусственном камне.

Увеличение молекулярной массы полиэтиленоксидов от 400 до 4 000 000 приводит к росту водоудерживающей способности с 92 до 98% растворных смесей на основе композиционных гипсоизвестковокерамзитовых и гипсоизвестково-керамзитошлаковых вяжущих при повышении прочности сцепления растворов с основанием от 0,3 до 0,6 МПа и без снижения прочности при сжатии и изгибе.

Практическая значимость работы определена экономической, технической и экологической эффективностью её результатов.



Экономическая и экологическая эффективность заключается в разработке композиционных гипсовых вяжущих с экономией строительного гипса до 30-60% за счет ведения добавок отходов промышленности. Техническая эффективность обеспечена разработкой новых составов вяжущих, сухих строительных смесей и бетонов на их основе со свойствами, отвечающими нормативным требованиям.

Разработаны проекты технических условий на композиционные гипсоизвестковокерамзитовые и гипсоизвестковокерамзитовошлаковые вяжущие и штукатурные сухие строительные смеси на их основе и технологические регламенты на их производство.

Осуществлен выпуск опытно – промышленной партии штукатурных сухих строительных смесей на основе композиционных гипсоизвестковокерамзитовых и гипсоизвестковокерамзитовошлаковых вяжущих на ООО «Казанский завод сухих строительных смесей», которые были апробированы при выполнении внутренних и наружных штукатурных работ на объектах ООО «Казремстрой» (г. Казань).

**Достоверность результатов** обеспечена систематическими исследованиями с привлечением стандартных методов испытаний, методов лазерной диспергации при определении фракционного состава минеральных добавок и вяжущего, рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, электронной микроскопии, математического планирования экспериментов и статистической оценки результатов экспериментов.

#### **На защиту выносятся:**

- выявленные закономерности и установленные зависимости влияния добавок молотой керамзитовой пыли и в комплексе её с молотым гранулированным доменным шлаком различных составов и дисперсности, вида и содержания суперпластификаторов на свойства композиционных гипсовых вяжущих, растворов и бетонов на их основе в сочетании с водоудерживающими и воздухововлекающими добавками и заполнителями;
- результаты исследований минерального состава и микроструктуры камня композиционных гипсовых вяжущих с добавками молотых керамзитовой пыли и в сочетании ее с молотым доменным гранулированным шлаком;
- оптимальные области составов композиционных гипсовых вяжущих с выше указанными добавками, установленные на основе исследований с применением метода ротатбельного планирования;
- результаты исследований и разработок растворных смесей и бетонов на основе композиционных гипсовых вяжущих с содержанием до 30% молотой керамзитовой пыли и до 60% смеси её с молотым доменным шлаком.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-практических конференциях: республиканских и всероссийских научно-технических конференциях КазГАСУ (Казань, 2008-2011 г.); на международной научно-технической конференции XV Академических чтений РААСН «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации и строительной индустрии» (Казань, 2010 г.); на международном семинаре-конкурсе молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей (Москва, 2010 г.); Пятой Международной конференции «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий»

(Казань, 2010 г.); на Международной конференции «WEIMARER GIPSTAGUNG» (Германия, Веймар, 2011 г.); на Международной конференции «Non Traditional Cement and Concrete» (Чехия, Брно, 2011 г.).

Работа отмечена серебряной медалью X Московского международного салона инноваций и инвестиций (Москва, 2010 г.), награждена сертификатом победителя Республиканского молодежного форума – 2011 (Казань, 2011 г.), явилась победителем конкурса грантов для поддержки молодых ученых Республики Татарстан (Казань, 2010 г.), награждена дипломами победителя IV конкурса «Пятьдесят лучших инновационных идей для Республики Татарстан» в номинации «Старт инноваций», программы инновационных проектов «Идея 1000» в номинации «Молодежный инновационный проект» (Казань, 2008 г.), программы «Участник Молодежного Научно-инновационного конкурса» («УМНИК») Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Москва, 2008 г.).

**Личный вклад автора.** Вклад автора состоит в: обосновании актуальности темы; проведении исследований влияния составов добавок молотых керамзитовой пыли, доменного шлака и химических добавок на свойства композиционных гипсовых вяжущих и материалов на их основе; обработке и обобщении полученных результатов; формировании проектов технических условий на разработанные материалы и технологических регламентов на их производство.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 14 работ, из них 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Получено положительное решение на выдачу патента на изобретение «Штукатурная гипсовая сухая строительная смесь» по заявке №2010137385 (053194) от 07.09.2010.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных выводов, списка литературы из 149 наименований и 5 приложений. Работа изложена на 171 страницах машинописного текста, включает 42 таблицы, 79 рисунков.

Автор выражает глубокую благодарность: научному руководителю к.т.н. Халиуллину М.И.; заведующему кафедрой д.т.н., чл.-корр. РААСН Рахимову Р.З. за постоянное внимание к работе и консультации; сотрудникам кафедры строительных материалов КазГАСУ, ФГУП ЦНИИГеолнатур и кафедры минералогии и литологии Казанского (П)ФУ за помощь при проведении экспериментальных исследований и участие в обсуждении их результатов.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы и задачи для ее достижения, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

**В первой главе** приведен аналитический критический обзор состояния исследований и разработок, связанных с целью и задачами диссертации.

Рассмотрена проблема обеспечения «устойчивого развития» и нарастающая роль исследований, разработок, производства и применения гипсовых материалов в контексте её решения. Проведен анализ исследований экономической, экологической и технической эффективности и повышения показателей физико-технический

свойств гипсовых вяжущих при введении минеральных добавок природного и техногенного происхождения, изложенных в работах Будникова П.П., Бутта Ю. М., Юнга В.Н., Боженова П.И., Ринделя В.С., Крайса А., Кауфмана Е., Белянкина П.И., Волженского А.В., Ферронской А.В., Баженова Ю.М., Коровякова В.Ф., Бурьянова А.Ф., Алтыкиса М.Г., Рахимова Р.З., Гаркави М.С., Лесовика В.С., Халиуллина М.И. и др. Рассмотрены работы, посвященные эффективности введения глины в необожженном и обожженном состоянии, в том числе и керамзитовой пыли (КП), в гипсовые и гипсонизвестковые материалы и процессы их структурообразования и формирования свойств. Приведен анализ разработок и свойств гипсовых штукатурных сухих строительных смесей и требований к ним, и отмечена актуальность исследований влияния на их свойства полиэтиленоксидов отечественного производства в качестве водоудерживающих добавок.

На основании критического анализа состояния исследований и разработок сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

**Во второй** главе приведена характеристика объектов и методов исследований. В качестве сырьевых материалов компонентов использовались: строительный гипс Г-6 БП; керамзитовая пыль с циклонов пылеочистки Нижнекамского ООО «Кам-энергостройпром» (КП-1) и с фильтров пылеочистки (КП-2); с циклонов пылеочистки ООО «Строительное управление – 4» ОАО «Татстрой» (КП-3); с циклонов пылеочистки ООО «Уфимская гипсовая компания» (КП-4); слабокислый, нейтральный и основной доменный гранулированный шлак металлургических комбинатов, соответственно: Челябинского (ЧМК), Орско-Халиловского (ОХМК) и Череповецкого (ЧРМК); известь строительная (ГОСТ 9179); суперпластификаторы: С-3, СП-1; СП-3 и MELMENT<sup>®</sup> F15G; водоудерживающие добавки Mecerlose FMC 7150 и полиэтиленоксиды ПЭГ-9 (молекулярная масса  $\geq 400$ ), ПЭГ-35 (молекулярная масса  $\geq 1500$ ) и PEO-S (молекулярная масса  $\geq 4 \times 10^6$ ); воздухововлекающие добавки Hostapur OSB и Аэропласт (ТУ 5745-030-58042865-2008); лимонная кислота; заполнители – кварцевый и перлитовый пески, гравийный щебень фракции 5-20мм.

При исследованиях свойств и структуры сырьевых компонентов, вяжущих и материалов на их основе использованы стандартные методы определения гидравлической активности, тонкости помола, нормальной густоты, сроков схватывания вяжущих; водопоглощения, средней плотности, показателей прочности, коэффициента размягчения и пористости их камня; фракционный состав вяжущих определялся методом лазерной диспергации; использованы рентгенофазовый, дифференциально-термический и электронно-микроскопический анализы новообразований и структуры камня вяжущих, соответственно, с использованием следующих приборов рентгенодифрактометра марки D8ADVANCE (фирмы Bruker), синхронного термоанализатора STA 409 PC (фирмы NETZSCH), электронного микроскопа РЭММА-202 М. При оптимизации составов разработанных материалов применялся метод ротатбельного композиционного центрального планирования эксперимента. Результаты, полученные в ходе экспериментальных исследований, были обработаны методами вероятностно-статической обработки.

**Третья глава** посвящена исследованиям химического, минерального и фазового составов, гидравлической активности разновидностей керамзитовой пыли с тонкостью помола 250, 500 и 800 м<sup>2</sup>/кг и влияния содержания их добавок на свой-

ства теста и камня строительного гипса, в том числе совместно с добавкой 5% извести и с различным содержанием суперпластификаторов.

В таблице 1 и 2 приведены данные исследований химического и минералогического составов разновидностей КП, которые показывают, что проба КП-1 отличается повышенным содержанием кислотных оксидов и суммарным содержанием глинистых минералов и рентгеноаморфной фазы. Керамзитовая пыль, которая образуется во всем объеме керамзитовой печи при температурах до 800-850°C, представляет собой термически активированную глину, в составе которой имеются недегидратированная часть и дегидратированные минералы с кристаллическими решетками различного уровня дефектности. Методом набухания было установлено, что в КП-1, КП-2, КП-3 и КП-4 содержится недегидратированной глины в %, соответственно: 9,5; 11,3; 12,5 и 14,1.

Повышенное содержание кислотных оксидов и рентгеноаморфной фазы и пониженное содержание недегидратированной глины являются причинами повышенной гидравлической активности КП-1 по сравнению с другими разновидностями КП. В исходном состоянии гидравлическая активность КП-1, КП-2, КП-3 и КП-4 составляет, соответственно, по поглощению СаО в мг/г: 130; 121, 118 и 115. В таком же порядке пробы располагаются по активности и при помоле до 250, 500 и 800 м<sup>2</sup>/кг с повышением её, соответственно, в 1,58; 2,56 и 2,6 раза. Наибольший прирост активности КП наблюдается при помоле до 500 м<sup>2</sup>/кг. Снижение прироста активности КП при помоле до 800 м<sup>2</sup>/кг в работе объясняется агрегированием ее частиц.

Гидравлическая активность при дисперсности 500 м<sup>2</sup>/кг составила в мг/г для: КП-1 – 462, КП-2 – 424, КП-3 – 379 и КП-4 – 377. На рисунке 1 приведены результаты исследований прочности при сжатии камня строительного гипса в зависимости от содержания керамзитовой пыли при удельной поверхности 250 м<sup>2</sup>/кг. Образцы испытывались в 28 суточном возрасте после сушки до постоянной массы.

Подобные зависимости изменения прочности камня строительного гипса от содержания разновидностей КП установлены и для КП с дисперсностью 500 и 800 м<sup>2</sup>/кг. Керамзитовая пыль не вступает в химическое взаимодействие с гипсом.

Механизм влияния инертных наполнителей на основе различных вяжущих описан и объяснен в работах Соломатова В.И. и Дворкина Л.И.



Таблица 1

## Химический состав разновидностей керамзитовой пыли

№№ п/п	Разновид- ности	Содержание в % на абсолютную сухую навеску												
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	ппп	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	КП-1	59,12	0,92	17,85	9,7	0,2	1,74	3,01	0,81	2,26	0,22	0,93	3,05	99,84
2	КП-2	58,38	0,87	16,32	7,8	0,17	3,8	2,67	0,76	2,14	0,25	1,4	5,15	99,76
3	КП-3	62,74	0,85	16,41	7,63	0,13	2,59	2,35	0,74	1,92	0,12	0,07	4,21	99,76
4	КП-4	60,53	0,84	15,28	7,04	0,09	4,58	2,64	0,62	1,97	0,15	0,36	5,50	99,60

Таблица 2

## Минералогический состав керамзитовой пыли по данным рентгенофазового анализа

№№ п/п	Разновид- ности	Содержание масс в %					
		Глинистые минералы (гидролюда, монтмо- риллонит)	Кварц	Полевые шпаты	Ангидрит	Кальцит	Рентгеноаморфная фаза
1	2	3	4	5	6	7	8
1	КП-1	53	15	5	3	-	27
2	КП-2	46	17	6	3	-	28
3	КП-3	54	24	8	-	-	14
4	КП-4	45	14	8	-	3	30

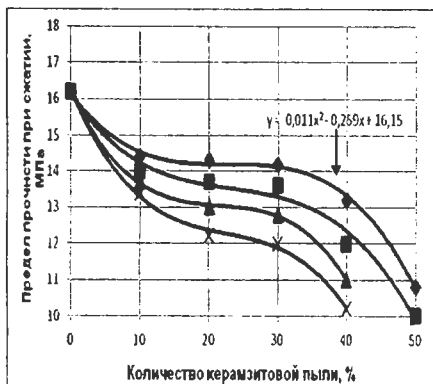


Рис. 1. Зависимость прочности камня строительного гипса от содержания добавки молотой керамзитовой пыли различного минерального состава при удельной поверхности 250 м<sup>2</sup>/кг  
 ◆ — КП-1; ■ — КП-2; ▲ — КП-3; x — КП-4.

Анализ полученных в работе результатов исследований показал, что введение добавки 20-30% керамзитовой пыли различного состава и тонкости помола 250 – 800 м<sup>2</sup>/кг приводит к снижению прочности при сжатии камня гипсового вяжущего с 16,2 МПа до 14,3-11,8 МПа и  $K_p$  с 0,35 до 0,31-0,23, что позволяет, однако, использовать гипсокерамзитовые вяжущие (ГКВ) наравне с бездобавочным гипсовым вяжущим при производстве различных материалов для эксплуатации в сухих помещениях. Дальнейшие исследования были направлены на разработку композиционных гипсовых вяжущих с добавками керамзитовой пыли средней, повышенной водостойкости и водостойких.

На следующем этапе разрабатывались композиционные гипсоизвестково-керамзитовые вяжущие (КГИКВ) с добавками 5% извести и керамзитовой пыли различного состава, тонкости помола и содержания.

На рисунке 2 приведены результаты исследований изменения прочности при сжатии камня КГИКВ в зависимости от содержания керамзитовой пыли дисперсностью 500 м<sup>2</sup>/кг. Закономерности изменения прочности камня КГИКВ от содержания добавок КП дисперсностью 250 и 800 м<sup>2</sup>/кг описывается зависимостями, подобными приведенным на рисунке 2. С повышением количества добавки молотой керамзитовой пыли от 5 до 20 % в зависимости от тонкости ее помола и состава происходит повышение  $K_p$  камня КГИКВ с 0,37-0,46 до 0,44-0,67. Наиболее высокие показатели прочности до 17,3 МПа и  $K_p$  до 0,67 камня КГИКВ достигаются при содержании 20% КП-1 с тонкостью помола 500 м<sup>2</sup>/кг. Результаты проведенных исследований подтвердили, что эффективность керамзитовой пыли как активной минеральной добавки в составе КГИКВ возрастает с повышением суммарного содержания в ней кислых оксидов от 74,7 до 79,15%, рентгеноаморфной фазы от 14 до 30% и снижением содержания негидратированной глины от 14,1% до 9,5%, а наибольший прирост активности КП наблюдается при ее помоле до 500 м<sup>2</sup>/кг. В связи с этим в дальнейшей работе использовалась проба КП-1 при удельной поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг.

КГИКВ таких составов могут быть использованы для производства материалов, эксплуатируемых при относительной влажности до 75%. На рисунке 3 приведены результаты исследований содержания суперпластификаторов на прочность камня КГИКВ с использованием керамзитовой пыли КП-1.

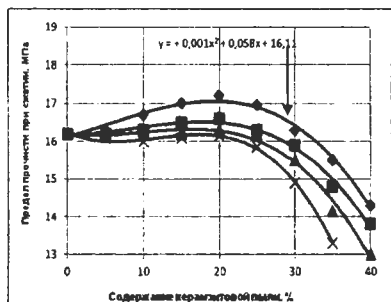


Рис. 2. Влияние содержания керамзитовой пыли различного состава при удельной поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг и 5% извести на изменение прочности камня КГИКВ  
♦ – КП-1; ■ – КП-2; ▲ – КП-3; х – КП-4.

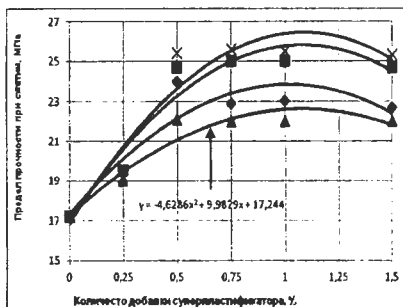


Рис. 3. Влияние количества добавок суперпластификаторов на прочность камня КГИКВ (состав с 5% извести и 20% керамзитовой пыли КП-1 при удельной поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг)  
♦ – С-3; ■ – Полипласт СП-1; ▲ – Полипласт СП-3; х – Melment F15G.

В зависимости от содержания добавок различных суперпластификаторов прочность при сжатии и  $K_p$  камня КГИКВ с 20% керамзитовой пыли дисперсностью 500 м<sup>2</sup>/кг повышается с 17,3 до 19,0-25,3 МПа и с 0,67 до 0,68-0,78. Наиболее высокие показатели свойств КГИКВ достигаются при введении 0,5-1,0% добавок суперпластификаторов MELMENT® F15G и Полипласт СП-1.

Полученные КГИКВ относятся к вяжущим повышенной водостойкости и могут быть использованы для производства материалов, эксплуатируемых во влажных атмосферных условиях.

В ряде известных работ показана эффективность получения водостойких композиционных гипсовых вяжущих при введении бинарных активных минеральных добавок. В частности, Волженским А.В. установлена эффективность введения в строительный гипс, наряду с добавкой 2-5% извести, комплексной минеральной добавки, включающей молотый доменный шлак и трепел.

В четвертой главе приведены результаты исследования эффективности введения в строительный гипс бинарной минеральной добавки, в состав которой входят молотая керамзитовая пыль и доменный шлак.

Исследования проводились с введением добавок молотых гранулированных доменных шлаков в КГИКВ состава: 74,5% - строительный гипс; 20% - керамзитовая пыль КП-1 дисперсностью 500 м<sup>2</sup>/кг; 5% - известь и 0,5% - суперпластификатор СП-1.

Предварительно было установлено, что гидравлическая активность при тонкости помола 250, 500 и 800 м<sup>2</sup>/кг составляет у шлаков, соответственно, в мг/г: ЧМК – 360, 485 и 496; ОХМК – 325, 423 и 424; ЧРМК – 306, 389 и 398.

На рисунке 4 приведены результаты исследований влияния содержания добавок молотых шлаков при удельной поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг на прочность при сжатии камня композиционного гипсоизвестково-керамзитово-шлакового вяжущего (КГИКШВ).

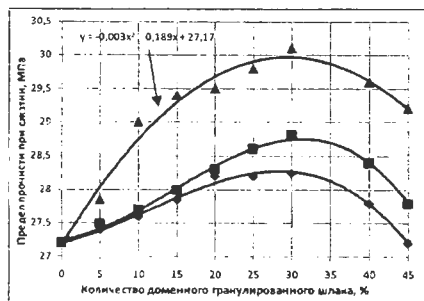


Рис. 4. Влияние количества добавок доменных гранулированных шлаков при удельной поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг различной основности на изменение прочности при сжатии КГИКШВ (с применением керамзитовой пыли КП-1 дисперсностью 500 м<sup>2</sup>/кг)  
Молотый доменный гранулированный шлак:  
♦ - ЧМК; ■ - ОХМК; ▲ - ЧРМК.

ти и до 50% молотых до 500 м<sup>2</sup>/кг КП и ГДШ показали, что прочность при сжатии камня из КГИКВ и КГИКШВ составляет 12-13 МПа. Данные на рисунке 4 показывают, что при введении 20% молотого КП и 30% молотого ГДШ с такой же дисперсностью прочность камня КГИКШВ выше до 2,5 раз, что позволяет сделать вывод о синергетическом эффекте влияния на свойства КГИКШВ введения этой комплексной добавки, совместно с добавками извести и суперпластификатора. Возможно, это можно объяснить активирующим влиянием КП с повышением диспергируемости частиц шлака при гидратации и выделением при этом из них в раствор оксида кальция. На это указывают приведенные в работе исследования по уточнению оптимального содержания добавок извести в КГИКШВ, которые показали, что в вяжущих со шлаком ЧМК, ОХМК и ЧРМК оптимальным по влиянию на свойства являются добавки извести, соответственно: 5, 4 и 3%. С увеличением содержания СаО в шлаках уменьшается и оптимальное содержание добавок извести в КГИКШВ. В дальнейшем образующаяся Са(ОН)<sub>2</sub> связывается активными компонентами керамзитовой пыли с возникновением, в том числе низкоосновных гидросиликатов кальция, уплотняющих структуру искусственного камня.

В работе установлены закономерности изменения: нормальной густоты и сроков схватывания теста, структуры пористости, водопоглощения, плотности и микроструктуры камня КГВ, КГИКВ и КГИКШВ в зависимости от состава, дисперсности и содержания добавки молотых КП и в комплексе её с молотыми ГДШ и известью без добавок и с добавкой суперпластификатора СП-1.

Установлены закономерности влияния условий и длительности твердения вяжущих на изменение прочности, микроструктуры и линейные деформации разработанных вяжущих. Для ГКВ и КГИКВ без добавок суперпластификаторов с увеличением содержания КП нормальная густота возрастает на 30%, а начало и конец сроков схватывания в 1,5 – 2 раза. С введением в состав вяжущих

Закономерности изменения прочности при сжатии камня КГИКШВ от содержания молотых ГДШ с дисперсностью 250 и 800 м<sup>2</sup>/кг подобны приведенным на рисунке 4.

Прочность при сжатии и  $K_p$  камня КГИКШВ в зависимости от вида, дисперсности и содержания шлаков меняются, соответственно, от 19,0-25,3 МПа до 27,5-30,2 МПа и от 0,68-0,78 до 0,81-0,96.

Наиболее высокие показатели прочности и  $K_p$  достигаются при содержании КГИКШВ 30% молотых до 500 м<sup>2</sup>/кг шлаков.

По значениям показателя  $K_p$  КГИКШВ относятся к водостойким КГВ.

Исследования раздельного введения в строительный гипс с 5% извес-

0,5 % суперпластификатора СП-1 при увеличении содержания добавок молотых КП и ГДШ до 50% нормальная густота возрастает с 34% до 38%.

В таблице 3 приведены сравнительная характеристика средней плотности, водопоглощения и структуры пористости камня строительного гипса (ГВ), КГИКВ и КГИКШВ. Наиболее высокой средней плотностью характеризуются составы КГИКВ при введении добавки молотой КП с дисперсностью 500 м<sup>2</sup>/кг, а также КГИКШВ при введении добавки молотой КП в сочетании с молотым ГДШ дисперсностью 500 м<sup>2</sup>/кг. Это объясняется с одной стороны наиболее высокой плотностью упаковки зерен компонентов вяжущего при этой тонкости помола, с другой стороны заполнением пор новообразованиями.

Таблица 3

Средняя плотность, водопоглощение и структура пористости камня вяжущих

Вяжущие	Ср. плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение по массе, %	Общий объем пор, %	Объем открытых пор, %	Объем закрытых пор, %	У условно-закр. пор, %	Сорбиционная влажность, %	Показатель микропористости	Параметр поровой структуры	Показатель однородности распределения пор
ГВ	1300	27	50,37	35,98	14,39	12,8	7,08	0,188	0,68	0,5
КГИКВ	1460	17	40,38	20,58	19,8	19,53	1,19	0,052	0,35	0,65
КГИКШВ	1564	9,5	28,88	14,86	14,02	12,54	1,16	0,091	0,15	0,4

В таблице 4 приведены результаты лазерного микрофракционного анализа распределения частиц по размерам КГИКВ и КГИКШВ.

Таблица 4

Фракционный состав вяжущих

Вяжущие	Средний размер частиц, мкм	Выход фракций (мкм), %								
		0,01-1	1-3	3-5	5-10	10-30	30- 50	50- 100	100- 150	≥ 200
КГИКВ										
S <sub>1,2</sub> =250 м <sup>2</sup> /кг	163,89	-	1,71	4,1	10,48	16,40	3,83	8,545	9,129	45,79
S <sub>1,2</sub> =500 м <sup>2</sup> /кг	61,19	-	0,596	3,491	16,38	31,8	8,58	16,99	10,43	11,71
S <sub>1,2</sub> =800 м <sup>2</sup> /кг	47,73	-	3,03	6,824	17,50	30,60	9,54	16,98	8,658	6,846
КГИКШВ										
S <sub>1,2</sub> =250 м <sup>2</sup> /кг	91,17	-	1,58	3,34	12,82	21,29	8,54	16,29	9,43	26,68
S <sub>1,2</sub> =500 м <sup>2</sup> /кг	67,97	0,12	3,66	5,91	21,26	30,76	6,87	8,44	5,27	17,67
S <sub>1,2</sub> =800 м <sup>2</sup> /кг	33,72	-	3,56	6,19	23,66	36,00	9,59	12,58	5,02	3,37

Расчетами установлено, что для представленных в таблице 4 фракционных составов плотность упаковок вяжущих с дисперсностью 250, 500 и 800 м<sup>2</sup>/кг составляет, соответственно, у: КГИКВ – 0,787; 0,797 и 0,768; КГИКШВ – 0,825; 0,875 и 0,767.

Рентгенофазовым анализом модельных образцов камня на основе керамзитовой пыли различных составов и извести установлено образование низкоосновных гидросиликатов кальция (рис.5).

У всех образцов состава КГИКВ видны сильно выраженные рефлексы двуводного сульфата кальция ( $d = 7,65; 4,29; 3,06; 2,87-2,68$ ), зарегистрированы также безводная (ангидрит) и полуводная (бассанит) формы сульфата кальция по наличию рефлексов ( $d = 6,00; 3,01$ ), кварц ( $d = 4,26$  и  $3,34$ ), присутствие рефлексов ( $d = 3,8; 3,5$ ) свидетельствует о наличии глины в составах.

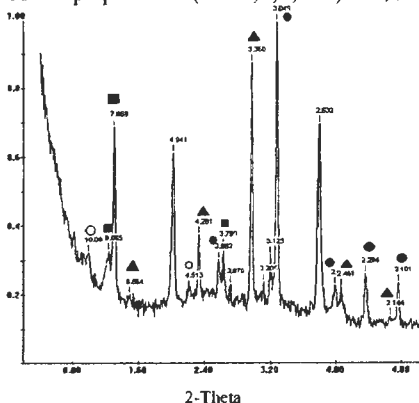


Рис. 5. Рентгенограммы модельных образцов керамзитовой пыли КП-1 с известью

■ — гидросиликат кальция; ▲ — кварц,  
● — кальцит; ○ — мусковит.

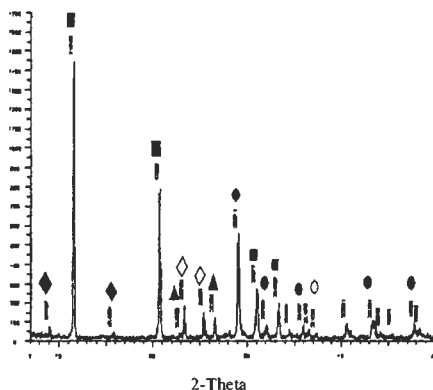


Рис. 6. Рентгенограммы образцов состава КГИКВ

в возрасте 28 суток твердения в нормально-влажностных условиях

■ — гипс, ◆ — этtringит, ▲ — кварц,  
● — кальцит, ○ — ангидрит,  
◇ — глинистые минералы.

Характерные рефлексы отражения гидросиликатов ( $d = 3,76; 8,065; 7,56$ ) не удалось обнаружить на рентгенограммах камня КГИКВ и КГИКШВ, в связи с сильно выраженными рефлексами гипса.

На рисунке 7 приведены результаты дифференциально-термического анализа образцов КГИКВ, который позволил установить следующее. В низкотемпературной области нагрева  $30-200^{\circ}\text{C}$  наблюдаются эндоэффекты, связанные с удалением кристаллогидратной воды. Потери массы в данном интервале составляют, соответственно:  $15,9 - 16,45\%$  масс.

Идентифицирован эндотермический эффект при  $77,6^{\circ}\text{C}$ ,  $82,2^{\circ}\text{C}$ ,  $108^{\circ}\text{C}$  и  $123,1^{\circ}\text{C}$ , относящийся к дегидратации дигидрата сульфата кальция. При  $158^{\circ}\text{C}$ ,  $159^{\circ}\text{C}$ ,  $182,1^{\circ}\text{C}$  и  $184,1^{\circ}\text{C}$  наблюдается потеря  $0,5$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , при этом между  $175-220^{\circ}\text{C}$  эффектами происходит перекрытие эндоэффекта этtringита. Эндотермический эффект при  $338 - 377^{\circ}\text{C}$  также относится к дигидрату и связан с перестройкой кристаллической решетки при переходе в нерастворимый ангидрит. Эндоэффект при  $577 - 595^{\circ}\text{C}$  характерен для кварца  $\alpha$  и  $\beta$  модификации. В

областях температур 715-773 °С на кривых наблюдается термические эндоэффекты с потерей массы, связанные с дегидратацией гидросиликата кальция.

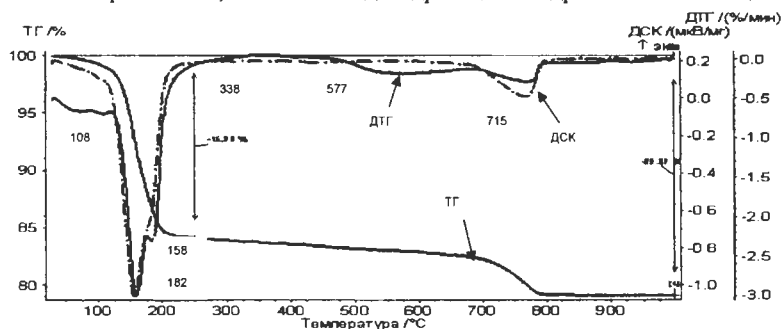


Рис. 7. Термограмма продуктов твердения исследуемых образцов КГИКВ в возрасте 28 сут. твердения в нормально-влажностных условиях.

Рентгенофазовый анализ камня КГИКШВ показал, что по характерным рефлексам диагностируется этtringит ( $d=9,73; 5,61 \text{ \AA}$ ), присутствие кварца ( $d=4,26, 3,34 \text{ \AA}$ ), кальцита ( $d=3,05; 2,44; 2,18; 1,89; 1,87 \text{ \AA}$ ), ангидрита ( $d=3,50; 2,45 \text{ \AA}$ ), бассанита ( $d=6,00; 3,01 \text{ \AA}$ ), полиминеральной (преимущественно гидрослюдастой) глины ( $4,49 \text{ \AA}$ ), новообразованной фазы, наличие которой проявляется в виде широких дифракционных максимумов в области межплоскостных расстояний 2,8-3,3 Å и соответствует незакристаллизованным низкоосновным гидросиликатам кальция.

Дифференциально-термический анализ камня КГИКШВ показал, что в отличие от камня КГИКВ в высокотемпературной области в нем наблюдается следующие друг за другом термические эффекты процессов полиморфных превращений и структурообразования, в том числе связанных с реликтовыми минералами доменного шлака. С увеличением температуры в интервале 660-825 °С во всех образцах фиксируется эндоэффект с максимумами при температурах 853,9 °С и 857,5 °С, соответствующий диссоциации кальцита с потерей массы. В областях температур 650-850 °С на кривых наблюдаются термические эффекты, связанные с гидросиликатом кальция типа CSH(B): эндоэффект при температурах 752,9 °С и 756,4 °С с потерей массы при дегидратации и экзотермический эффект при 885,0 °С и 886,3 °С при кристаллизации воластонита (CS).

Сравнительный анализ электронно-микроскопических снимков камня ГВ, КГИКВ и КГИКШВ показал, что камень на основе вяжущих с добавками извести, молотой КП-1 и в комплексе её с молотым ГДШ отличается более однородной, плотной с равномерным распределением пор микрокристаллической структурой с уменьшенными размерами кристаллов двуводного гипса.

С применением метода ротатбельного композиционного центрального планирования эксперимента были определены области оптимальных составов КГИКВ (рис.8) и КГИКШВ по показателям прочности при сжатии и  $K_p$ , которые приведены в таблице 5.

Таблица 5

Область оптимальных составов  
вяжущих

Наименование компонентов	Содержание компонентов вяжущего, % по массе	
	КГИКВ	КГИКШВ
Строительный гипс	70,0-77,0	40,0-60,0
Известь строительная	5,0	3,0-5,0
Молотая керамзитовая пыль	15,0-25,0	15,0-25,0
Молотый гранулированный доменный шлак	-	25,0-35,0
Суперпластификатор СП-1	0,5-1,0	0,5-1,0

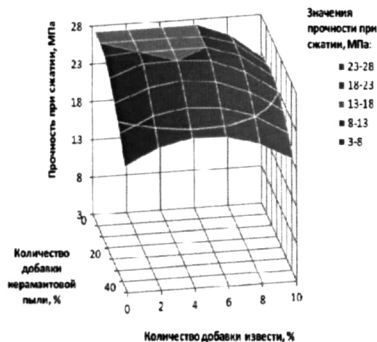
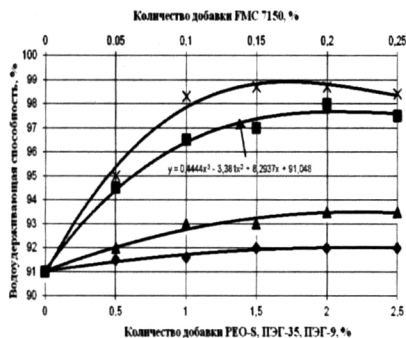
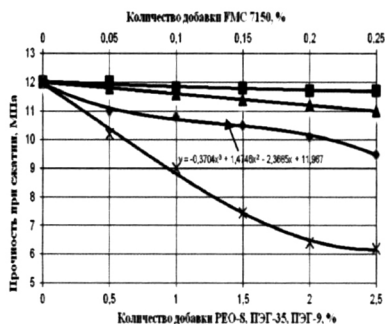


Рис. 8. Влияние компонентов комплексной гидравлической добавки керамзитовой пыли (КП-1) и извести на прочность при сжатии КГИКВ.

Прочность при сжатии и  $K_p$  камня КГИКВ, в пределах указанных в таблице 5 содержания компонентов, находятся в пределах, соответственно: 20-27 МПа и 0,6-0,8, а камня КГИКШВ, соответственно: 30-35 МПа и 0,8-0,96.

Пятая глава посвящена исследованию свойств и разработке составов штукатурных сухих строительных смесей и бетонов на основе КГИКВ и КГИКШВ.

Рис. 8. Влияние водоудерживающих добавок на водоудерживающую способность растворов смеси на основе КГИКШВ  
x - FMC 7150; ♦ - ПЭГ 9; ▲ - ПЭГ 35;  
■ - PEO-S.Рис.9. Влияние водоудерживающих добавок на изменение предела прочности при сжатии раствора на основе КГИКШВ  
x - FMC 7150 (1); ♦ - ПЭГ 9 (2); ▲ - ПЭГ 35 (3); ■ - PEO-S (4).

На рис. 8 и 9 приведены результаты исследований влияния принятых при исследованиях водоудерживающих добавок на водоудерживающую способность и прочность раствора на основе КГИКШВ. Анализ приведенных на рис. 8 и 9 данных показывает, что с увеличением молекулярной массы полиэтиленокси-



дов от 400 до  $4 \times 10^6$  возрастает эффективность их применения в качестве водоудерживающей добавки, полиэтиленоксида по водоудерживающей способности уступают FMC 7150 при одинаковом содержании, вместе с тем введение полиэтиленоксида PEO-S до 2% не снижает прочности раствора, а при введении 0,2 % FMC 7150 она снижает прочность в 2 раза.

Установлены закономерности влияния на свойства растворов смесей на основе разработанных вяжущих: соотношения вяжущее (В): кварцевый песок, (КвП), вяжущее (В): перлитовый песок (ПП); условий и длительности твердения, содержания воздухововлекающих добавок.

Прочность при сжатии и изгибе растворной смеси с соотношением В:КвП до 1:2 снижается по сравнению с прочностью камня вяжущих до 2-х раз,  $K_p$  с 0,67-0,96 до 0,6-0,85, прочность сцепления с основанием с 0,6 до 0,4-0,42. Относительные линейные деформации камня растворов при различных условиях твердения составляют 0,08-0,2 %.

Введение 0,2-0,3% воздухововлекающих добавок позволяет получать растворы со средней плотностью 900-1000 кг/м<sup>3</sup> и прочностью при сжатии 14-16 МПа.

В таблице 6 приведены основные свойства разработанных штукатурных сухих смесей в сравнении со свойствами известных промышленно выпускаемых аналогов и требованиями стандартов.

Таблица 6

Основные физико-технические свойства сухих штукатурных смесей

Свойства	Сухие штукатурные смеси			
	На основе КГИКВ	На основе КГИКШВ	«ТМ №50», «BAUPUTZ GIPS», ООО «Старатели», «КНАУФ-ХП Старт», «BAUPUTZ ZEMENT», «КНАУФ-Коттеджная»	Нормативные требования по ГОСТ 31377, ГОСТ 31357
1	2	3	4	5
Подвижность, не более мм	165 ± 5	165 ± 5	(165 – 170) ± 5	165 ± 5
Время начала схватывания, мин	45-90	45-30	45-90	45-90
Водоудерживающая способность, не менее %	98,0 - 99,0	98,5 - 99,1	83,0 - 99,0	90,0 – 95,0
Предел прочности в нормативном возрасте, не менее МПа				
- на растяжение	1,0 – 4,5	1,0 – 6,5	1,0 – 2,5	0,5 – 1,0
- при изгибе				
- при сжатии	2,0 – 10,5	5,0 – 20,0	2,0 – 7,5	2,0 – 5,0
- сцепление с основанием	0,3 – 0,6	0,4 – 0,6	0,5 – 1,0	0,3 – 0,4
Морозостойкость, не менее циклов	50	50	35-100	не менее 15
Жизнеспособность, мин	90	90	90-180	-

В таблице 7 приведены основные свойства разработанных составов тяжелых гипсобетонов на основе КГИКВ и КГИКШВ.

Таблица 7

**Основные физико-технические свойства тяжелых гипсобетонов  
на основе КГИКВ и КГИКШВ**

№№ состава	Прочность образцов, высу- шенных после 28 сут. нор- мального твердения, МПа	Марка бетона	Класс бетона	Коэффициент размягчения	Марка бетона по морозо- стойкости
1	9,2	M75	B5	0,50	F15
2	12,4	M100	B7,5	0,60	F25
3	16,9	M150	B10	0,63	F25
4	22,3	M200	B15	0,82	F50
5	26,5	M250	B20	0,88	F50

В заключительной части 5-ой главы приведены данные о технико-экономической эффективности сухих штукатурных смесей и бетонов на основе КГИКВ и КГИКШВ.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые проведены комплексные исследования влияния химического, минерального, фазового состава молотой керамзитовой пыли различных предприятий, отобранных на различных этапах пылеочистки, на эффективность ее применения в качестве активной минеральной добавки в композиционных гипсовых вяжущих; выявлено, что гидравлическая активность керамзитовой пыли возрастает от 115 мг/г до 130 мг/г с повышением суммарного содержания в ее составе глинистых минералов и рентгеноаморфной фазы и со снижением содержания недегидратированной глины от 14,1% до 9,5%, а при помоле до 500 м<sup>2</sup>/кг, соответственно, с 377 мг/г до 462 мг/г.

2. На основе впервые выявленных закономерностей и установленных зависимостей свойств теста и камня композиционных гипсовых вяжущих на базе строительного гипса от составов, дисперсности и содержания молотой керамзитовой пыли и гранулированного доменного шлака, извести и различных суперпластификаторов разработаны композиционные гипсовые вяжущие со снижением содержания строительного гипса от 20 до 60%, прочностью при сжатии от 12 до 35 МПа,  $K_p$  от 0,3 до 0,96.

3. Показано, что добавка 20-30% керамзитовой пыли различного состава и тонкостью помола 250-800 м<sup>2</sup>/кг приводит к незначительному снижению прочности при сжатии камня гипсового вяжущего с 16,2 МПа до 14,3-11,8 МПа и  $K_p$  с 0,35 до 0,31-0,23, что позволяет использовать гипсокерамзитовые вяжущие наравне с бездобавочным гипсовым вяжущим.

4. Установлено, что совместное введение добавок молотых до оптимальной удельной поверхности керамзитовой пыли и гранулированного доменного шлака в комплексе с добавками извести и суперпластификатора в оптимальных количествах обеспечивает получение долговечного камня композиционного гипсового вяжущего с прочностью при сжатии до 35 МПа и  $K_p$  до 0,96. Показано, что синергетический эффект обусловлен достижением наибольшей плотности упаковки частиц вяжущего, образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, что обеспечивает формирование плотной и мелкозернистой структуры искусственного камня при снижении

общей и открытой пористости; а также созданием необходимых условий для прекращения образования и роста количества этtringита в затвердевшем искусственном камне в результате связывания свободной  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  активными компонентами керамзитовой пыли.

5. Установлен характер влияния молекулярной массы полиэтиленоксидов при их введении в качестве модифицирующей добавки на свойства растворяемых смесей и растворов на основе композиционных гипсоизвестковокерамзитовых и гипсоизвестковокерамзитшлаковых вяжущих. Установлено, что увеличение молекулярной массы полиэтиленоксидов от 400 до  $4 \times 10^6$  приводит к повышению водоудерживающей способности растворяемых смесей с 92 до 98%, прочности сцепления растворов с основанием от 0,3 до 0,6 МПа без снижения прочности при сжатии и изгибе.

6. Разработаны растворы и бетоны на основе композиционных гипсовых вяжущих с содержанием до 30 % молотой керамзитовой пыли и до 60 % в комплексе её с молотым доменным шлаком превосходящие по физико-техническим, эксплуатационным и технико-экономическим характеристикам показатели промышленно выпускаемых аналогов.

7. Выпущена опытно-промышленная партия штукатурных сухих смесей на основе композиционных гипсоизвестковокерамзитовых и гипсоизвестковокерамзитшлаковых вяжущих. Разработаны технологические схемы производства композиционных гипсоизвестковокерамзитовых и гипсоизвестковокерамзитшлаковых вяжущих и штукатурных сухих смесей на их основе. Расчетный экономический эффект при производстве 20 тыс. т. в год штукатурных сухих смесей на основе композиционных гипсовых вяжущих с добавками молотой керамзитовой пыли составляет 84,893 млн. руб.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Халиуллин, М.И. Современные клеевые сухие строительные смеси с применением комплекса местных минеральных и химических добавок для высококачественной отделки / М.И. Халиуллин, А.Р. Гайфуллин, Ю. В. Сабанина // Известия КазГАСУ. – 2008. – №1(9) – С. 131-136.

2. Гайфуллин, А.Р. Исследование влияния загущающих добавок на свойства сухих строительных смесей / А.Р. Гайфуллин // Сборник научных трудов докторантов и аспирантов КазГАСУ. – Казань: КазГАСУ. – 2008. – С.38 – 42.

3. Гайфуллин, А.Р. Исследование влияния добавки отхода промышленности строительных материалов на свойства гипсового вяжущего / А.Р. Гайфуллин // Сборник научных трудов КазГАСУ. – Казань: КазГАСУ. – 2009. – С.52-56.

4. Халиуллин, М.И. Штукатурные гипсовые сухие смеси повышенной водостойкости с применением комплекса местных модифицирующих добавок / М.И. Халиуллин, А.Р. Гайфуллин // Материалы XV академических чтений РААСН международной научно-технической конференции. Казань: КГАСУ, 2010. – С. 165 – 168.

5. Гайфуллин, А.Р. Разработка состава комплексной добавки с применением промышленных отходов для получения композиционного гипсового вяжущего повышенной водостойкости / А.Р. Гайфуллин, М.И. Халиуллин // Сборник научных трудов докторантов и аспирантов. Казань, 2010. – С.72–76.

6. Халиуллин, М.И. Штукатурные смеси на основе композиционного гипсового вяжущего повышенной водостойкости / М.И. Халиуллин, А.Р. Гайфуллин // Известия КазГАСУ. – 2010. – №2(14) – С. 292–296.

7. Гайфуллин, А.Р. Применение полиэтиленоксидов в качестве водоудерживающих добавок в штукатурных гипсовых сухих строительных смесях / А.Р. Гайфуллин, М.И. Халиуллин, А.А. Балапаев, А.В. Балапаева // «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». Казань. – 2010 – С. 53 – 55.

8. Гайфуллин, А.Р. Оптимизация состава комплексной гидравлической добавки для получения штукатурных гипсовых сухих строительных смесей повышенной водостойкости / А.Р. Гайфуллин, М.И. Халиуллин // «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов». Пенза. – 2010 – С. 65 – 68.

9. Гайфуллин, А.Р. Композиционные гипсовые вяжущие повышенной водостойкости с применением комплексной гидравлической добавки / А.Р. Гайфуллин, М.И. Халиуллин // Сборник научно-исследовательских работ финалистов конкурса аспирантов и молодых ученых в области энергосбережения в промышленности. Новочеркасск. – 2010. – С. 123 – 125.

10. Гайфуллин, А.Р. Композиционные гипсовые вяжущие повышенной водостойкости с применением отходов и сухие строительные смеси на их основе / А.Р. Гайфуллин // Сборник докладов: Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих, бетонов и сухих смесей. Москва. – 2010. – С. 95 – 98.

11. Khaliullin, M.I. Composite gypsum bindings with increased water resistance, containing claydite dust as an active mineral additive / M.I. Khaliullin, R.Z. Rakhimov, A.R. Gayfullin // Weimarer Gipstagung, F. A. Finger - institut für baustoffkunde. Weimar – 2011. – С. 445 – 450.

12. Khaliullin, M.I. Composite gypsum binders of higher water resistance with an active mineral additive-claydite dust / M.I. Khaliullin, R.Z. Rakhimov, A.R. Gayfullin // Non-Traditioal Cement and Concrete IV. Brno. – 2011. – С. 331 – 337.

13. Халиуллин, М.И. Водостойкие бесклинкерные композиционные гипсовые вяжущие с добавками промышленных отходов / М.И. Халиуллин, А.Р. Гайфуллин // Известия КазГАСУ. – 2011. – №3(17) – С. 157 – 165.

14. Халиуллин М.И. Применение отхода производства стройиндустрии – керамзитовой пыли в качестве активной минеральной добавки для получения композиционных гипсовых вяжущих повышенной водостойкости / М.И. Халиуллин, А.Р. Гайфуллин // Материалы II Международной научно-практической конференции «Современные проблемы безопасности жизнедеятельности: теория и практика». Казань. – 2012. – С. 439-445.

Подписано к печати «2» мая 2012г.  
Объем 1,0 п.л.

Формат 60х84/16  
Заказ № 249

Печать RISO  
Тираж 100 экз.

Печатно-множительный отдел КГАСУ  
420043, Казань, ул. Зеленая, д.1